

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 170 867
A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85108013.5

Int. Cl.: C 22 C 1/04, H 01 L 23/48

Anmeldetag: 28.06.85

Priorität: 21.07.84 DE 3426916

Anmelder: VACUUMSCHMELZE GMBH, Grüner
Weg 37 Postfach 2253, D-6450 Hanau 1 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.02.86
Patentblatt 86/7

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI

Erfinder: Reppel, Georg Werner, Dipl.-Phys.,
Goldbergstrasse 4, D-6451 Hammersbach 2 (DE)

Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes.

Als Substratmaterial für Halbleiterbauelemente benötigt man einen Werkstoff, der in seinem Wärmeausdehnungsverhalten dem des Halbleiters angepaßt ist und der gleichzeitig eine elektrische Verbindung mit geringem Widerstand sowie eine gute Wärmeableitung ermöglicht.

Zur Verbesserung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes aus Kupfer und mindestens einem der Metalle Molybdän und Wolfram ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen, die Metallpulver zunächst möglichst homogen zu mischen und das Pulvergemisch dann zu verdichten. Nach der Sinterung des Pulvergemisches bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer wird der gesinterte Körper um insgesamt mindestens 50% verformt.

0170867

Vacuumschmelze GmbH
Hanau

VP 84 P 9557

Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus Kupfer und mindestens einem der Metalle Molybdän und Wolfram insbesondere als Substratmaterial für Leistungshalbleiter.

Beim Inkontaktbringen von Halbleitern, z.B. Silizium, mit wärmeleitfähigen Körpern, z.B. Kupfer, werden häufig Hart- oder Weichlotgrenzflächen zwischen den verschiedenen Elementen verwendet, die wiederholter Temperaturwechselbeanspruchung widerstehen sollen. Bei Werkstoffen mit sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten kann hierbei während der wechselnden Temperaturbeanspruchung leicht ein Bruch eintreten, insbesondere wenn eine hohe Stromtragfähigkeit der Halbleiteranordnung gefordert wird.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an Werkstoffen, die in ihrem Wärmeausdehnungsverhalten dem des Halbleitermaterials angepaßt sind gleichzeitig aber eine elektrische Verbindung mit geringem Widerstand ermöglichen. Es ist bereits bekannt, bei Verbindungen von wärmeableitenden Elementen mit Halbleitermaterial, z.B. einer Halbleiterscheibe, Zwischenschichten aus Materialien mit geringem Ausdehnungskoeffizienten, wie z.B. Molybdän oder Wolfram, vorzusehen. Diese Materialien sind aber bezüglich einer optimalen Wärmeableitung weniger geeignet, besitzen einen zu hohen elektrischen Widerstand und sind zudem verhältnismäßig teuer.

20.7.1984 Ge/Bz

Es ist weiterhin versucht worden, einen Verbundwerkstoff aus einer gesinterten Kombination von Pulvern zur Bildung eines Ausgleichselementes herzustellen (US-PS 3 097 329). Hierbei besteht beispielsweise die dem Halbleiterelement zugewandte Oberfläche aus Molybdän, während die gegenüberliegende in Kontakt mit dem wärmeableitenden Körper stehende Oberfläche hauptsächlich aus Kupfer besteht. Dazwischen sind Pulver mit einem allmählich in den jeweiligen Oberflächenbereich übergehenden Mischungsverhältnis angeordnet. Dieses Element hat auf der einen Seite den niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von Molybdän, so daß diese Seite nahezu ohne Wärmespannungen mit einem Halbleiterkörper zusammengebracht werden kann und auf der anderen Seite den hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten und die bessere elektrische Leitfähigkeit von Kupfer. Die Herstellung dieser einzelnen Elemente mit graduell abgestuftem Molybdängehalt ist jedoch sehr aufwendig und läßt aufgrund des Preßverfahrens nur eine beschränkte Formgebung des Preßkörpers zu. Ferner weist der gesinterte Körper nachteiligerweise eine hohe Restporosität auf, die die Leitfähigkeit herabsetzt und dazu führt, daß das kompakte Formteil keiner weiteren Verformung zur Erhöhung der Dichte und zur Festigkeitssteigerung unterzogen werden kann.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines gegenüber reinem Molybdän oder Wolfram preisgünstigeren Substratmaterials für Leistungshalbleiter anzugeben, das eine geeignete Wärmeanpassung zwischen dem Halbleiterkörper und einem Stütz- bzw. Kühlkörper ermöglicht und insbesondere eine bessere elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzt.

30

Bei der vorliegenden Erfindung wird dies bei einem Verbundwerkstoff aus Kupfer und mindestens einem der Metalle Molybdän und Wolfram durch folgende Verfahrensschritte erreicht:

5

a) Mischen von Kupferpulver mit Molybdän- und/oder Wolframpulver

b) Verdichten des Pulvergemisches

10

c) Sintern des Pulvergemisches bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer

d) Verformen des gesinterten Körpers um insgesamt

15

mindestens 50 %.

Die Unteransprüche beziehen sich auf vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens nach Patentanspruch 1.

20 Im Gegensatz zu dem aus der US-PS 3 097 329 bekannten aus einem massiven Schichtverbund bestehenden Sinterkörper weist der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verbundwerkstoff bzw. ein aus diesem Material bestehender Körper keinen Ausdehnungsgradienten zwischen gegenüberliegenden Kontaktflächen auf. Dies rührt insbesondere daher, daß die nach dem kennzeichnenden Verfahrensschritt d) vorgesehene Verformung des gesinterten Körpers zu einer homogenen Verteilung der jeweiligen Pulverteilchen und zu einer ausgeprägten Faserstruktur

25 mit gestreckten Kupferteilchen in der Matrix des hochschmelzenden Metalls führt. Der Verformungsschritt zur Erzielung der Faserstruktur kann dabei vorzugsweise

30

durch Walzen oder Strangpressen des verdichteten Körpers im Temperaturbereich von 500 bis 1000°C erfolgen. Es ist von besonderem Vorteil, daß das erfindungsgemäß Verfahren die Herstellung beliebiger Halbzeugformen, wie beispielsweise Band und Draht, ermöglicht.

Anhand von einigen Ausführungsbeispielen und einer Figur soll die Erfindung nachstehend noch näher erläutert werden.

10

Die Figur zeigt einen Längsschliff des Gefüges eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kupfer-Molybdän-Pulververbundwerkstoffes in 250-facher Vergrößerung.

15

Die Legierungssysteme Cu-Mo, Cu-W und Cu-(Mo,W) besitzen bei Raumtemperatur keine bzw. nur geringe gegenseitige Löslichkeit. In einem Pulververbund der Komponenten Kupfer mit Molybdän und/oder Wolfram bleiben daher die jeweiligen Eigenschaften im wesentlichen erhalten. So besitzt Molybdän einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α im Temperaturbereich von 20 bis 400°C von $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Wärmeleitfähigkeit λ bei Raumtemperatur von 137 W/(K·m) und einen spezifischen elektrischen Widerstand ρ von $5,4 \mu\Omega \text{ cm}$ bei 20°C. Kupfer besitzt einen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten α von etwa $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Wärmeleitfähigkeit λ von 380 W/(K·m) und einen spezifischen elektrischen Widerstand ρ von $1,7 \mu\Omega \text{ cm}$. Je nach Anteil der jeweiligen Komponenten im Pulververbund ist es möglich, die gewünschten Eigenschaften einzustellen.

Geeignete Substrat- bzw. Elektrodenwerkstoffe, die in engem Kontakt zu dem Halbleitermaterial stehen, sollen insbesondere folgende Eigenschaften aufweisen:

- 5 - einen über einen größeren Temperaturbereich nahezu konstanten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha < 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
- eine Wärmeleitfähigkeit, die größer ist als die von Reinmolybdän oder Reinwolfram
- 10 - sowie einen spezifischen elektrischen Widerstand von nicht größer als $5 \mu\Omega\text{cm}$.

- Besonders bevorzugt sind Werkstoffe mit einem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von etwa $8 \text{ bis } 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- 15 und einem spezifischen elektrischen Widerstand von $2 \text{ bis } 4 \mu\Omega\text{cm}$.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden sehr feine Pulver mit einer im Bereich von $1,5 \text{ bis } 6 \mu\text{m}$
- 20 liegenden mittleren Teilchengröße verwendet und die Sinterung mit flüssiger Kupferphase in einer reduzierenden Sinteratmosphäre durchgeführt. Mit diesen Verfahrensbedingungen genügt bereits ein einziger Sinterschritt, um eine sehr hohe Dichte mit einer geringen, ge-
- 25 schlossenen Restporosität zu erhalten.

- Die anschließende weitere Verdichtung zu einem nahezu porenfreien Körper kann entweder durch heiß-isostatisches Pressen oder - gleichzeitig mit einer Verformung - durch
- 30 Strangpressen und/oder Walzen erfolgen.

Beispiel 1:

Zur Herstellung eines 40 Gew.-% Molybdän, Rest Kupfer enthaltenden Pulvergemisches wurden 180 g Kupferpulver mit
5 einer mittleren Teilchengröße von etwa 4 μm und 120 g Molybdänpulver mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 3 μm miteinander in einem Turbula-Schüttelmischer gemischt. Diese Pulvermischung wurde anschließend in einem elastischen Schlauch isostatisch zu einem Rundstab von etwa
10 17 mm Durchmesser gepreßt, wobei der Preßdruck 2500 bar betrug. Der Preßkörper wurde dann einer 1-stündigen Sinterung bei 1050°C in reinem Wasserstoff unterzogen. Nach der Sinterung betrug die Dichte des Sinterkörpers 8,41 g/cm³, entsprechend etwa 89,5 % der theoretischen
15 Packungsdichte.

Der Sinterkörper konnte weder warm- noch kaltverformt werden, da er noch eine offene Porosität aufwies.

20 Beispiel 2:

Mit den im Beispiel 1 genannten Verfahrensbedingungen wurde ein weiterer Preßkörper aus 40 Gew.-% Molybdän, Rest Kupfer hergestellt. In Abänderung des Verfahrens
25 nach Beispiel 1 wurde der Rundstab jedoch bei 1180°C, also oberhalb der Schmelztemperatur der Kupferkomponente, eine halbe Stunde lang gesintert. Nach der Sinterung betrug die Dichte des Sinterkörpers 9,15 g/cm³, entsprechend einer Porosität unterhalb von etwa 3 %. Im ersten
30 Verformungsschritt wurde der Rundstab bei 800°C vom Ausgangsdurchmesser 17 mm auf 6,5 mm heißgewalzt. Zur weiteren Querschnittsverminderung wurde der Rundstab anschließend durch Kaltwalzen und Hämmern auf 3 mm redu-

ziert. Untersuchungen an dem hochdichten CuMo40-Verbundwerkstoff ergaben folgende Eigenschaften (jeweils in Faserrichtung gemessen):

spezifischer elektrischer Widerstand: $2,4 \mu\Omega\text{cm}$

- 5 thermischer Längenausdehnungskoeffizient: $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
im Bereich von 20 bis 100°C bzw. $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
im Bereich von 20 bis 400°C .

- 10 Eine Aufnahme des Gefüges des entsprechenden Werkstoffs in 250-facher Vergrößerung ist in der Figur dargestellt. Deutlich ist die durch starke Verformung eingestellte Faserstruktur zu erkennen, wobei es sich um in der Molybdänmatrix gestreckte Kupferteilchen handelt. Eine ergänzende metallographische Analyse des Gefüges ergab eine
15 gleichmäßige Verteilung der Komponenten Kupfer und Molybdän.

Beispiele 3 bis 6:

- 20 Für die folgenden Beispiele wurden zunächst Kupfer-Molybdän-Preßkörper aus Feinpulvermischungen (mittlere Teilchengröße etwa $4 \mu\text{m}$) mit unterschiedlichen Kupferanteilen hergestellt und diese dann oberhalb einer Temperatur von 1150°C einer Sinterung unter Wasserstoffatmosphäre unterworfen. Die genauen Sinterbedingungen
25 sowie die jeweiligen Dichten des gesinterten und anschließend verformten Körpers lassen sich der Tabelle 1 entnehmen.

Tabelle 1

B-Nr.	Cu-Anteil	Sinterbedingungen		Dichte (g/cm ³)		
		Temp. (°C)	Zeit(min)	gesint.	verformt	
5	3	46	1250	120	8,55	9,24
	4	57	1150	60	8,99	9,19
	5	37	1150	60	9,38	9,41
			1350			
	6	46	1250	120	8,27	9,49

10

Vor der querschnittsverringenden Bearbeitung wurden die Sinterkörper, die einen Durchmesser von 72 mm aufwiesen, zunächst in ein 800 mm langes Rohr aus einer niedriglegierten Stahllegierung, z.B. Stahl der Gütegruppe St37, eingekapselt. Die Wandstärke des Hüllrohres betrug 15 mm. Die Rohrenden wurden mit Verschlußstücken vakuumdicht zugeschweißt. Über ein in einem der Verschlußstücke angebrachtes Abpumpröhrchen wurde der Innenraum evakuiert und dann verschlossen. Anschließend wurden die gekapselten Sinterbolzen bei einer Temperatur von 830 bis 1000°C zu Brammen heißgewalzt und dann mit einem Gesamtverformungsgrad von mindestens 50 % zu Band mit einer Dicke von 2 bis 9 mm kaltgewalzt. Teilweise wurde zwischen den Kaltverformungsschritten eine Zwischenglühung bei 800°C eingeschoben.

25

Die gemeinsame Verformung des Verbundwerkstoffes in einem Hüllrohr hat sich als fertigungstechnisch außerordentlich günstiges Verfahren erwiesen. Für die weitere Bearbeitung kann das verbliebene Hüllmaterial dann abgefräst bzw. abgezogen werden. Nach einer gegebenenfalls zusätzlich durchzuführenden Zwischenglühung läßt sich der Querschnitt

30

des Bandes ohne Schwierigkeiten weiter reduzieren. Weitere Feinbearbeitungsschritte, wie Schleifen und galvanische Beschichtung, können sich in bekannter Weise anschließen. An feingeschliffenen Ronden wurden die in der Tabelle 2
 5 angegebenen Größen für die elektrische und thermische Leitfähigkeit und für den Längenausdehnungskoeffizienten α im Temperaturbereich von 20 bis 400°C gemessen.

Tabelle 2

10 B-Nr.	ξ	λ	α
	($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	(W/K \cdot m)	(10^{-6} K^{-1})
3	3,7	225	10,0
4	2,9		12,1
15 5	3,3		9,9
6	3,0		10,6

Bei einem Vergleich der in Tabelle 2 zusammengefaßten Meß-
 ergebnisse fällt insbesondere auf, daß sowohl die elektri-
 20 sche als auch die thermische Leitfähigkeit der untersuch-
 ten Kupfer-Molybdän-Proben den geforderten Eigenschafts-
 werten für Substratwerkstoffe besonders gut entsprechen.
 Obwohl die thermische Leitfähigkeit lediglich für das Bei-
 spiel 3 gemessen wurde, kann man jedoch für alle unter-
 25 suchten Verbundwerkstoffe eine entsprechend gute thermi-
 sche Leitfähigkeit erwarten, da die elektrische und ther-
 mische Leitfähigkeit bei metallischen Leitern in enger
 Beziehung zueinander stehen.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten
 Verbundwerkstoffe verfügen nicht nur über eine außerge-
 wöhnliche Eigenschaftskombination, sondern weisen gegen-
 über der Herstellung von reinem Molybdän oder Wolfram

- auch besondere verfahrenstechnische Vorteile auf. So erfordern Molybdän bzw. Wolfram Sintertemperaturen nahe 2000°C bzw. oberhalb von 2500°C , während für die Verbundwerkstoffe gemäß der Erfindung vorzugsweise Temperaturen von etwa 1150 bis 1250°C ausreichend sind. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist auch darin zu sehen, daß die Temperaturen für den erfindungsgemäßen Verformungsschritt 1000°C nicht überschreiten müssen.
- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundwerkstoffe werden vorzugsweise als Substratmaterial für Leistungshalbleiter verwendet, wobei sie in engem Kontakt zu dem Halbleiter- und dem wärmeableitenden Material stehen. Diese Verbundwerkstoffe sind aber auch für alle
- 15 anderen Anwendungsfälle geeignet, bei denen es auf eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit und einen relativ niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ankommt, wie z.B. für Elektroden bzw. Kontaktelemente von Vakuumschaltern.

0170867

Vacuumschmelze GmbH
Hanau

VP 84 P 9557

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus Kupfer und mindestens einem der Metalle Molybdän und Wolfram insbesondere als Substratmaterial für Leistungshalbleiter,
5
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
folgende Verfahrensschritte:
 - a) Mischen von Kupferpulver mit Molybdän- und/oder
10 Wolframpulver
 - b) Verdichten des Pulvergemisches
 - c) Sintern des Pulvergemisches bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer
 - d) Verformen des gesinterten Körpers um insgesamt
15 mindestens 50 %.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine Pulvermischung aus 30 bis 80 Gew.-% Molybdän
20 und/oder Wolfram, Rest Kupfer, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine Pulvermischung aus 40 bis 65 Gew.-% Molybdän,
25 Rest Kupfer, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Pulvermischung etwa 53 Gew.-% Molybdän und als
30 Rest Kupfer enthält.

20.7.1984 Ge/Bz

0170867

VP 84 P 9557

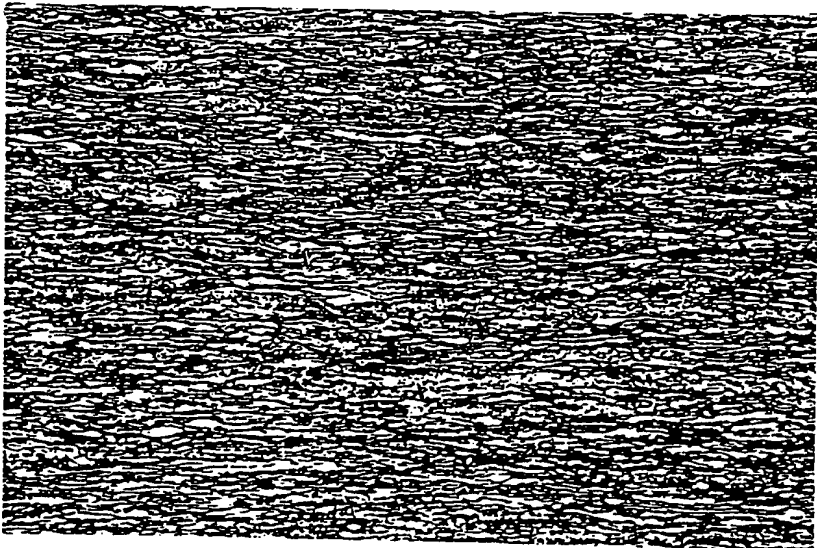
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß von Metallpulvern ausgegangen wird, deren mittlere
Teilchengröße unter $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
- 5
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mittlere Teilchengröße etwa $1,5$ bis $6\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
- 10 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Pulverkörper bei einer Temperatur von etwa 1085
bis 1350°C unter Schutzgasatmosphäre gesintert wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Pulverkörper bei einer zwischen 1150 und 1250°C
liegenden Temperatur gesintert wird, wobei die Sinterung
wenigstens eine halbe Stunde dauert.
- 20
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß der gesinterte Körper zunächst bei einer unterhalb
 1000°C liegenden Temperatur heißgewalzt und dann an-
- 25 schließend zur weiteren Querschnittsreduzierung wenigstens
einem Kaltwalzschritt unterworfen wird.

20.7.1984 Ge/Bz

0170867

VP 84 P 9557

1/1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0170867
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 8013

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4.)
X	US-A-3 685 134 (P.L. BLUE) * Patentansprüche 1,4-6,9 *	1-9	C 22 C 1/04 H 01 L 23/48
A	--- US-A-3 969 754 (K. KUNIYA) * Patentansprüche 1,19 *	1	
A	--- GB-A- 810 678 (F. HECK) * Patentanspruch *	9	
Y	--- GB-A- 732 029 (MALLORY) * Patentansprüche 1,7,13 *	1-8	
Y	--- GB-A- 883 429 (MALLORY) * Patentansprüche 1,5,8,13 *	1-8	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4.)
			C 22 C H 01 L
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-10-1985	
		Prüfer SCHRUIERS H.J.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 82